A Closed Form Solution for the Hopping Rate of Charged Particles in Metals

京大基研　　山田耕作

§1. はじめに

Andersonの直交定理[1]の一般化[2]の応用の1つとして[3]金属中の荷電粒子の運動[4]を検討してきた。荷電粒子がsite間をtransferするmatrix element Jが電子雲の重なり積分によって、次の$\tilde{J}$にreduceされるというのが主な結論であった。

$$\tilde{J} = J\left(\frac{\Delta_c}{D}\right)^K, \qquad (1)$$

$$K = \frac{1}{8\pi^2}\mathrm{Tr}\left[\log \hat{S}_f(0)\hat{S}_i^{-1}(0)\right]^2. \qquad (2)$$

ここでDは伝導電子帯の幅，Δ_cは温度によるFermi面のボケや，荷電粒子があるsiteに滞在するlife timeなどによって決まるcutoff parameterである。$\hat{S}_f(0)$と$\hat{S}_i(0)$は夫々，final, initial stateでのS-matrixのFermi面での値である。

もし，各siteでs対称の電子雲のみによって遮蔽されるとするとKは[3]

$$K = 2\left\{\frac{1}{\pi}\tan^{-1}\frac{\sqrt{1-x}\tan\delta}{\sqrt{1+x\tan^2\delta}}\right\}^2, \qquad (|\delta| \le \pi/2) \qquad (3)$$

で与えられる。ここでδは荷電粒子を遮蔽するs対称の電子のFermi面でのphase shiftである。xは$j_0^2(k_F a)$であり，j_0はspherical Bessel関数，aはsites間の距離である。

ここでは軟X線の吸収，放出端の異常を議論したNozières – Dominicis[5]の理論を有限温度，two sitesの問題に応用し，直接荷電粒子のhopping rateを計算する。結果としてKに対する(3)式を含んで，(1)の効果が入ったhopping rateを得ることを示す。

§2. hopping rateの計算

荷電粒子（μ^+やprotonなど）がその電荷を遮蔽する伝導電子雲を伴って、あるsite 1から隣りのsite 2へ移る確率を計算する。そのhopping rate νは$\hbar=1$として

$$\nu = 2\pi\sum_f |\langle f|H_T|i\rangle|^2\,\delta(E_f-E_i)$$

$$= 2\tilde{J}_0^2\,\mathrm{Re}\int_0^\infty dt\,\langle e^{iH_i t}e^{-iH_f t}\rangle \qquad (4)$$

によって与えられる。ここで

$$H_T = \tilde{J}_0 (a_1^+ a_2 + a_2^+ a_1) \tag{5}$$

であり、始状態、例えばsite 1にいた荷電粒子が$\tilde{J}_0$というmatrix elementでsite 2にトンネルする項を表わす。a_i^+ (a_i) はi siteの荷電粒子の生成(消滅)演算子である。さらに(4)式の$\mathcal{H}_i$, $\mathcal{H}_f$は荷電粒子がsite 1, 2にtrapされている時に夫々対応する伝導電子のHamiltonianである。具体的に書くと次のようになる。

$$\mathcal{H}_i = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \frac{V_0}{N} \sum_{k,k',\sigma} c_{k'\sigma}^+ c_{k\sigma} , \tag{6}$$

$$\mathcal{H}_f = \mathcal{H}_i + \mathcal{H}' , \tag{7}$$

$$\mathcal{H}' = V_2 - V_1 = \frac{V_0}{N} \sum_{k,k',\sigma} \left(e^{i(k'-k)\cdot a} - 1 \right) c_{k'\sigma}^+ c_{k\sigma} , \tag{8}$$

$$V_i = \frac{V_0}{N} \sum_{k,k',\sigma} e^{i(k'-k)\cdot R_i} c_{k'\sigma}^+ c_{k\sigma} . \tag{9}$$

ここで(8)では$\vec{R}_1 = 0$, $\vec{R}_2 = \vec{a}$とおいた。また、簡単のために夫々のsiteでS-対称の伝導電子雲のみによって遮蔽されるとした。($V_0 < 0$)。$c_{k\sigma}^+$ ($c_{k\sigma}$) は波数k, energy ε_k, spin σをもつ伝導電子の生成(消滅)演算子である。(4)式はt = 0にsite 1から、site 2に荷電粒子がトンネルし、そのt秒後の伝導電子系の状態と始状態の$\mathcal{H}_i$で運動した伝導電子系の状態との重なり積分を求めることに相当している。この間、終状態では伝導電子雲が時間と共にsite 1から2に移っていくことになる。最終的には始状態に直交してしまうはずのものである。

以上のHamiltonianは近藤[5]によって議論されたものと同じである。近藤はV_0に関する摂動として最強発散項のみを計算したが、ここではNozières-Dominicisの理論を拡張してやると閉じた形でhopping rateが求まり、Kに関しては厳密な表式が自動的に導出されることを示す[7]。(8)式の$\mathcal{H}'$を摂動として、相互作用表示を用いると

$$\begin{aligned}\mathcal{H}'(t) &= e^{i\mathcal{H}_i t} \mathcal{H}' e^{-i\mathcal{H}_i t} \\ &= V_0 \sum_\sigma \left\{ c_{2\sigma}^+(t) c_{2\sigma}(t) - c_{1\sigma}^+(t) c_{1\sigma}(t) \right\}\end{aligned} \tag{10}$$

となる。ただし、

$$c_{i\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik\cdot R_i} c_{k\sigma}^+ , \qquad c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik\cdot R_i} c_{k\sigma} , \tag{11}$$

である。

準備として始状態(unperturbed state)での伝導電子のGreen関数を

$$G_{kk'}(\tau-\tau')=i\langle T_\tau\, c_k(\tau)\, c_{k'}^{+}(\tau')\rangle, \tag{12}$$

site表示で

$$G_{ij}(\tau-\tau')=i\langle T_\tau\, c_i(\tau)\, c_j^{+}(\tau')\rangle \tag{13}$$

と定義する。終状態でのGreen関数 $\varphi_{kk'}(\tau,\tau')$ を相互作用表示で

$$\varphi_{kk'}(\tau,\tau')=i\langle\!\langle T_\tau\, c_k(\tau)\, c_{k'}^{+}(\tau')\rangle\!\rangle$$

$$=i\left\langle T_\tau\, c_k(\tau)\, c_{k'}^{+}(\tau')\exp\left(-i\int_{t_1}^{t}\mathcal{H}(\tau)d\tau\right)\right\rangle, \tag{14}$$

site表示で

$$\varphi_{ij}(\tau,\tau')=i\langle\!\langle T_\tau\, c_i(\tau)\, c_j^{+}(\tau')\rangle\!\rangle \tag{15}$$

と表わす。式(4)の被積分関数

$$\langle e^{i\mathcal{H}_i t}\, e^{-i\mathcal{H}_f t}\rangle=\left\langle T_\tau \exp\left[-i\int_{t_1}^{t}\mathcal{H}(\tau)d\tau\right]\right\rangle,\quad(\text{但し},\ t_1=0) \tag{16}$$

はcoupling parameter gをかけて得られる次の式

$$e^{C_g(t)}\equiv\left\langle T_\tau\exp\left[-i\int_{t_1}^{t}g\mathcal{H}(\tau)d\tau\right]\right\rangle, \tag{17}$$

$$C_g(t)\Big|_{g=1}=V_0\int_0^1 dg\int_{t_1}^{t}\left[\varphi_{22}^{g}(\tau,\tau^+)-\varphi_{11}^{g}(\tau,\tau^+)\right]d\tau \tag{18}$$

を用いてGreen関数から求めることができる。一体問題であるから、Dyson方程式は次のように閉じた形で与えられる。

$$\varphi_{11}(\tau,\tau')=G_{11}(\tau-\tau')-gV_0\int_{t_1}^{t}d\tau''\,G_{12}(\tau-\tau'')\varphi_{21}(\tau'',\tau')$$

$$+gV_0\int_{t_1}^{t}d\tau''\,G_{11}(\tau-\tau'')\varphi_{11}(\tau'',\tau'), \tag{19}$$

$$\varphi_{21}(\tau,\tau')=G_{21}(\tau-\tau')-gV_0\int_{t_1}^{t}d\tau''\,G_{22}(\tau-\tau'')\varphi_{21}(\tau'',\tau')$$

$$+gV_0\int_{t_1}^{t}d\tau''\,G_{21}(\tau-\tau'')\varphi_{11}(\tau'',\tau'), \tag{20}$$

$$\varphi_{12}(\tau,\tau') = G_{12}(\tau-\tau') - gV_0\int_{t_1}^{t} d\tau''\, G_{12}(\tau-\tau'')\,\varphi_{22}(\tau'',\tau') + gV_0\int_{t_1}^{t} d\tau''\, G_{11}(\tau-\tau'')\,\varphi_{12}(\tau'',\tau') \qquad (21)$$

and

$$\varphi_{22}(\tau,\tau') = G_{22}(\tau-\tau') - gV_0\int_{t_1}^{t} d\tau''\, G_{22}(\tau-\tau'')\,\varphi_{22}(\tau'',\tau') + gV_0\int_{t_1}^{t} d\tau''\, G_{21}(\tau-\tau'')\,\varphi_{12}(\tau'',\tau'). \qquad (22)$$

ここで通常のDyson方程式と異なる重要な点は、摂動の働く時間が$(-\infty,\infty)$ではなくて、(t_1, t)の有限の間に限られていることである。
これらの連立積分方程式は有限温度における長時間で正しい漸近形[8)]を用いて解くことができる。例えば$G_{11}(\tau-\tau')$の漸近形は

$$G_{11}(\tau-\tau') = \pi T\rho\cos^2\delta\left[P\frac{1}{\sinh\pi T(\tau-\tau')} - \pi\tan\delta\cdot\delta\{\sinh\pi T(\tau-\tau')\}\right], \qquad (23)$$

であり、最後の項はDiracのδ関数を含んでいる。Pは主値を表わしρは伝導帯のFermi面での状態密度であり、$\tan\delta = -\pi\rho V_0$である。さらに

$$G_{12}(\tau-\tau') = G_{21}(\tau-\tau') = j_0\, G_{11}(\tau-\tau'), \quad j_0 = j_0(k_F a) \qquad (24)$$

$$G_{22}(\tau-\tau') = G^0_{22}(\tau-\tau') + j_0^2\{G_{11}(\tau-\tau') - G^0_{11}(\tau-\tau')\}, \qquad (25)$$

ただし、$G^0_{22}(\tau-\tau') = G^0_{11}(\tau-\tau')$ は $V_0=0$ のfreeな状態でのGreen関数である。$G_{22}(\tau-\tau')$の漸近形は

$$G_{22}(\tau-\tau') = (1-j_0^2\sin^2\delta)\,\pi T\rho\, P\frac{1}{\sinh\pi T(\tau-\tau')} - \pi^2 T\rho\, j_0^2\sin\delta\cos\delta\cdot\delta[\sinh\pi T(\tau-\tau')]. \qquad (26)$$

である。(23)〜(26)を(17),(20)式に代入すると次の連立方程式を得る。

$$\hat{C}\,\Phi = \hat{A} + g\rho V_0\pi T\int_{t_1}^{t} d\tau''\, P\frac{1}{\sinh\pi T(\tau-\tau'')}\,\hat{B}\,\Phi, \qquad (27)$$

$$\Phi = \begin{bmatrix}\varphi_{11}\\ \varphi_{21}\end{bmatrix} \qquad (28)$$

$$\hat{A} = \pi T \rho \left\{ \cos^2\delta \, P\frac{1}{\sinh \pi T(\tau-\tau')} - \pi \sin\delta \cos\delta \cdot \delta\left[\sinh \pi T(\tau-\tau')\right] \right\} \begin{pmatrix} 1 \\ j_0 \end{pmatrix}, \qquad (29)$$

$$\hat{B}_1 = \begin{bmatrix} \cos^2\delta & -j_0 \cos^2\delta \\ j_0 \cos^2\delta & -1 + j_0^2 \sin^2\delta \end{bmatrix}, \qquad (30)$$

$$\hat{C} = \begin{bmatrix} 1 - g\sin^2\delta & g j_0 \sin^2\delta \\ -g j_0 \sin^2\delta & 1 + g j_0^2 \sin^2\delta \end{bmatrix}. \qquad (31)$$

さらに $\Phi' = \hat{C}\Phi$ とおくと[9]

$$\Phi' = \hat{A} + \pi T g \rho V_0 \int_{t_1}^{t} d\tau'' P \frac{1}{\sinh \pi T(\tau-\tau'')} \hat{B} \Phi'. \qquad (32)$$

ここで $\hat{B} = \hat{B}_1 \hat{C}^{-1}$ である。$\hat{B}$ を対角化するUnitary変換を用いて(32)式は

$$\Phi'' = \hat{U}\Phi' = \hat{U}\hat{A} + \pi T g \rho V_0 \hat{\Lambda} \int_{t_1}^{t} d\tau'' P \frac{1}{\sinh \pi T(\tau-\tau'')} \Phi'' \qquad (33)$$

となる。ただし、$\hat{\Lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{bmatrix} = \hat{U}\hat{B}\hat{U}^{-1}$ であり、 (34)

固有値 $\lambda_\pm$ は

$$\lambda_\pm = \hat{\lambda}_\pm / \left[1 + (1-g)\tan^2\delta + g x \tan^2\delta \right],$$

$$\hat{\lambda}^2 + (1-g)(1-x)\tan^2\delta \cdot \hat{\lambda} - (1-x)\left[1 + \tan^2\delta - g(1-x)\tan^2\delta\right] = 0, \qquad (35)$$

である。$g=1$ で $\lambda_\pm = \pm\sqrt{1-x}\big/\sqrt{1+x\tan^2\delta}$. (36)

対角化した(33)にsingular integral equationの方法を適用して解を求めることができる。解は一般の g では複雑であるが、$g=1$ として

$$\varphi_{11} = \frac{1}{2}\rho\cos^2\delta \left\{ \frac{X^+(\tau)}{X^+(\tau')}\left[1 + (1-x)\tan^2\delta + \lambda\left(1 + (1+x)\tan^2\delta\right)\right] + \frac{X^+(\tau')}{X^+(\tau)}\left[1 + (1-x)\tan^2\delta - \lambda\left(1+(1+x)\tan^2\delta\right)\right] \right\} P\frac{\pi T}{\sinh \pi T(\tau-\tau')}$$
$$- \pi\rho x \sin\delta \cos\delta \cdot \pi T \, \delta\left[\sinh \pi T(\tau-\tau')\right], \qquad (37)$$

$$\varphi_{21} = \frac{j_0}{2}\rho\cos^2\delta \left\{ \frac{X^+(\tau)}{X^+(\tau')}\left(1 + \lambda\tan^2\delta\right) + \frac{X^+(\tau')}{X^+(\tau)}\left(1 - \lambda\tan^2\delta\right) \right\} P\frac{\pi T}{\sinh \pi T(\tau-\tau')}$$
$$- j_0 \pi\rho \sin\delta \cos\delta \cdot \pi T \, \delta\left[\sinh \pi T(\tau-\tau')\right], \qquad (38)$$

となる。

ここで $\lambda=\lambda_+$, $\tan\gamma=\lambda\tan\delta$ (39)

$$\frac{X^+(\tau)}{X^+(\tau')}=\left[\frac{\sinh\pi T(t-\tau)}{\sinh\pi T(\tau-t_1)}\cdot\frac{\sinh\pi T(\tau'-t_1)}{\sinh\pi T(t-\tau')}\right]^{\frac{\gamma}{\pi}} \tag{40}$$
である。

同様にして φ_{12}, φ_{22} を求め($g\neq 1$の形で)、(18)式を用いて(16)の重なり積分を求める。

$$C(t)=V_0\int_0^1 dg\int_0^t d\tau\left\{\varphi_{22}^g(\tau,\tau^+)-\varphi_{11}^g(\tau,\tau^+)\right\}$$
$$=\log\left[\frac{\pi T}{iD\sinh\pi Tt}\right]\int_0^1 dg\left[2\frac{d\gamma_+}{dg}\frac{\gamma_+}{\pi^2}+2\frac{d\gamma_-}{dg}\frac{\gamma_-}{\pi^2}\right]$$
$$=\frac{2\gamma^2}{\pi^2}\log\left[\frac{\pi T}{iD\sinh\pi Tt}\right]. \tag{41}$$

$$e^{C(t)}=\left[\frac{\pi T}{iD\sinh\pi Tt}\right]^{2K},\ \overset{t\gg T^{-1}}{\Longrightarrow}\left(\frac{\pi T}{D}\right)^{2K}e^{-2\pi Kt} \tag{42}$$

ここで $K=\frac{\gamma^2}{\pi^2}=\left[\frac{1}{\pi}\tan^{-1}\frac{\sqrt{1-x}\tan\delta}{\sqrt{1+x\tan^2\delta}}\right]^2$ であり、 (43)

これは電子のスピンの縮退を入れて(3)式そのものになる。($K=2\gamma^2/\pi^2$)。
結局 hopping rate ν は

$$\nu=2\tilde{J}_0^2\,\mathrm{Re}\int_0^\infty dt\left(\frac{\pi T}{iD\sinh\pi Tt}\right)^{2K}=\frac{\tilde{J}_0^2}{\sqrt{\pi}D}\left(\frac{\pi T}{D}\right)^{2K-1}\Gamma(K)/\Gamma\!\left(\tfrac{1}{2}+K\right) \tag{44}$$

で与えられる。Γはガンマ関数である。この結果はKに対する表式は異なるが近藤によって得られたものに一致する。[6] また、Macroscopic Quantum tunneling でも同様の表式が得られている。[10]
現実の系では格子のひずみも伴っており、$\tilde{J}_0$として

$\tilde{J}_0=J_0e^{-S(T)}$ と格子のひずみの重なり積分で reduce されたものを用いるべきである。

§3. まとめと議論

(1) Nozières と Abrahams は軟X線の Raman 散乱を Ref. 9)で議論している。その際、2つの sites をX線が異なる時刻に励起すると Dyson 方程式が解けなかった。同時刻であれば解けることを示している。我々の問題では site 1 を出た荷電粒子が同時刻にそのまま site 2 に飛びこむ、つまり V_1が消えると同時に V_2が生じる点が解ける上では重要である。
(2) 得られた重なり積分(42)は $t\gg T^{-1}$では

$\left(\frac{\pi T}{D}\right)^{2K} e^{-2\pi KTt}$ に比例する。この結果は $\tilde{\Gamma}_0$ が電子雲の重なり積分 $\left(\frac{\pi T}{D}\right)^{K}$ で reduceされ、(42)は荷電粒子と電子との相互作用によって $\exp(-2\pi KTt)$ でdampすることを示している。

(3) ここでは各siteでS対称の電子のみで遮蔽されるとしたが、複数の対称性の電子雲で遮蔽された場合もこの方法で、次元数は高くなるが可能なように見える。今後の課題である。

(4) band的な拡散の場合も同じ形で与えられることをKagan-Klingerの方法やKubo formulaを使って示すことができる。[11)]

参考文献

1) P. W. Anderson, Phys. Rev. Letters 18 (1967), 1049; Phys. Rev. 164 (1967), 352.
2) K. Yamada and K. Yosida, Prog. Theor. Phys. 68 (1982), 1504.
3) K. Yamada, A. Sakurai and M. Takeshige; Prog. Theor. Phys. 70 (1983), 73.
4) J. Kondo, Physica, 84B (1976), 40; 207.
5) P. Nozières and C. T. de Dominicis, Phys. Rev. 178 (1969), 1097.
6) J. Kondo, Physica, 125B (1984), 279; 126B (1984), 377.
7) K. Yamada, A. Sakurai and S. Miyazima, Prog. Theor. Phys. 73 (1985), 1342.
8) G. Yuval and P. W. Anderson, Phys. Rev. B1 (1970), 1522.
R. A. Ferrell, Phys. Rev. 186 (1969), 399.
9) P. Nozières and E. Abrahams, Phys. Rev. B10 (1974), 3099.
10) S. Chakravarty and A. J. Leggett, Phys. Rev. Lett. 52 (1984), 5.
11) K. Yamada, Prog. Theor. Phys. 72 (1984), 195.
K. Yamada, A. Sakurai, S. Miyazima and Hae Sun Hwang, Prog. Theor. Phys. に投稿中.